

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273860

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 9/02

(21)Application number : 10-073762

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1998

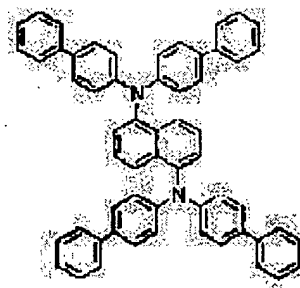
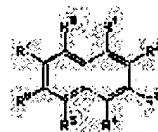
(72)Inventor : TAMANO MICHIKO
OKUTSU SATOSHI
ONIKUBO SHUNICHI
MAKI SHINICHIRO
ENOKIDA TOSHIO

(54) LUMINOUS MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element that has high emission luminescence and is superior in stability in repetitive uses by using a compound having a diphenyl skeleton.

SOLUTION: A compound expressed by formula I is used as a luminous material for an organic electroluminescent element. In the formula I, R1-8 each represents -NR9R10 (9 and R10 each represents an alkyl group or aryl group), a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group, aryloxy group, alkylthio group, arylthio group or aryl group, and two or more of R1-8 each are -NR9R10. It is preferable that R1 and R4, or R1 and R5 each are -NR9R10. A compound expressed by formula II or the like is shown as an example. The compound expressed by the formula I has high glass transition point and melting point and its resistance (heat resistance) against Joule heat which is generated during electroluminescence in an organic layer, between organic layers or between an organic layer and a metal electrode is improved. The compound expressed by the formula I and a material formed from a host material are preferable as a doping luminous material for the organic EL element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273860

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平10-73762

(22) 出願日

平成10年(1998)3月23日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

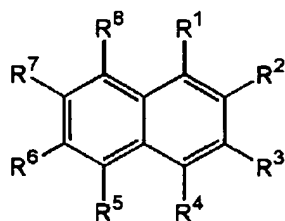
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス用発光材料、および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕からなる有機エレクトロルミネッセンス用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式〔1〕

【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に $-NR^9R^{10}$ (R^9, R^{10} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 R^9 と R^{10} が一体となってもよい。)、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換

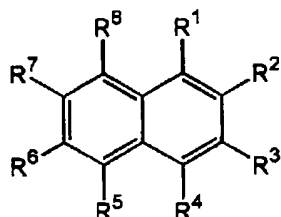
のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 $R^1 \sim R^8$ の2個以上は $-NR^9R^{10}$ を示す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に $-NR^9R^{10}$ (R^9, R^{10} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 R^9 と R^{10} が一体となってもよい。)、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 $R^1 \sim R^8$ の2個以上は $-NR^9R^{10}$ を示す。〕

【請求項2】一般式〔1〕の少なくとも R^1 と R^4 、または R^1 と R^5 が、 $-NR^9R^{10}$ である請求項1記載の発光材料。

【請求項3】ホスト材料と上記一般式〔1〕で示される化合物とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

【請求項4】一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】発光層が請求項3記載の発光材料からなる請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー単位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、まだ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0005】

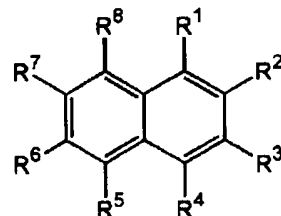
【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度および発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式〔1〕

【化2】



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に $-NR^9R^{10}$ (R^9, R^{10} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 R^9 と R^{10} が一体となってもよい。)、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ

基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基を表わし、 $R^1 \sim R^8$ の2個以上は $-NR^9R^{10}$ を示す。]

【0007】さらに、本発明は一般式[1]の少なくとも R^1 と R^4 、または R^1 と R^5 が、 $-NR^9R^{10}$ である上記発光材料に関する。さらに、本発明はホスト材料と上記一般式[1]で示される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用ドーピング発光材料に関する。さらに、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに、本発明は発光層が上記発光材料である上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における一般式[1]で示される化合物の $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に $-NR^9R^{10}$ (R^9, R^{10} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。)、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ の2個以上は、 $-NR^9R^{10}$ である。また、少なくとも R^1 と R^4 、または R^1 と R^5 が、 $-NR^9R^{10}$ であることが好ましい。

【0009】これらの具体例は、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素があり、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基等の炭素数1~20の未置換のアルキル基の他、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、 α 、 α -メチルフェニルベンジル基、 α 、 α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等の炭素数1~20のアルキル基の置換体がある。また、隣接するアルキル基同士が結合してシクロアルキル環を形成してもよい。

【0010】置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基等の炭素数1~20の未置換のアルコキシ基の他、1, 1, 1-テトラフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基の置換体がある。

置換もしくは未置換のアルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等があり、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ビレニル基等の芳香族炭素数6~18の置換もしくは未置換のアリール基があり、さらに、アリール基は、窒素原子、酸素原子およびまたは硫黄原子により芳香族炭素原子が置換されていてもよい。このようなアリール基としては、フラニル基、チオフェニル基、ピロール基、ピラニル基、チオピラニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリミジニル基、ピリジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリル基、プリニル基等がある。

【0011】置換もしくは未置換のアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等があり、アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等がある。

【0012】本発明における一般式[1]で表される化合物の $-NR^9R^{10}$ (R^9, R^{10} は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。)のアルキルアミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等のアルキルアミノ基があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ジ(4-メチルビフェニル)アミノ基、ジ(3-メチルフェニル)アミノ基、ジ(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス[4-(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等がある。

【0013】また、 R^9 と R^{10} が一体となって、モルホリン環、ピペラジン環、ピペリジン環、ベンゾピペラジン環、アクリジン環、フェナジン環、ビレニル環、カルバゲール環、ベンゾピラニル環、キサンテン環、チアゾリル環、チアジン環、ファノチアジン環等の飽和もしくは不飽和環を形成してもよい。

【0014】この化合物の中で、一般式[1]で表されるようなアリール基を有している置換基を持つ化合物は、ガラス転移点や融点が高くなり電界発光時における

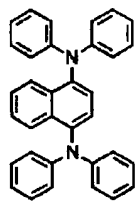
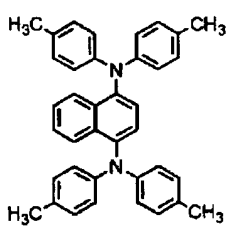
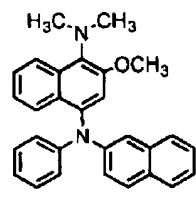
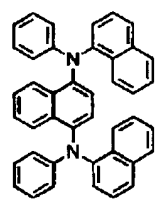
有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。本発明の化合物は、これらの置換基に限定されるものではない。

【0015】本発明において、一般式〔1〕で表される化合物は例えば次のような方法で合成することが出来る。ニトロベンゼン溶媒中、ジプロモナフタレンもしくはジヨードナフタレンと芳香族ジアミン化合物を、炭酸カリウム、銅等の触媒と共に200℃で50時間反応させて、一般式〔1〕で示される芳香族アミン化合物を合成する。もしくは、ジアミノナフタレンとハロゲン置換されたアリアル誘導体を、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン中、水酸化カリウム、銅触媒を用いて反応させることによっても同様に合成することができる。炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等を使用することが出来る。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、錫、塩化第一錫等がある。溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等がある。

【0016】一般式〔1〕で示される化合物の代表例を具体的に表1に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0017】

【表1】

	化 学 構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

【0018】

(5)

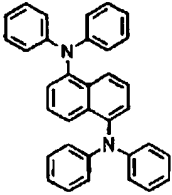
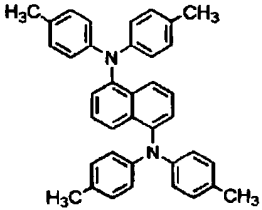
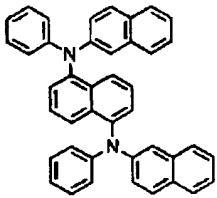
特開平11-273860

	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	

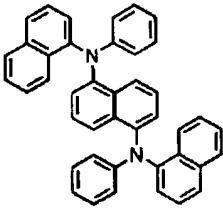
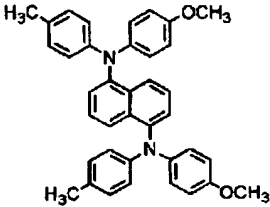
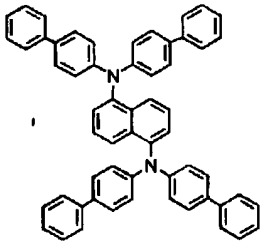
【0019】

	化学構造
(8)	
(9)	
(10)	

【0020】

	化学構造
(11)	
(12)	
(13)	

【0021】

	化学構造
(14)	
(15)	
(16)	

【0022】

	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	

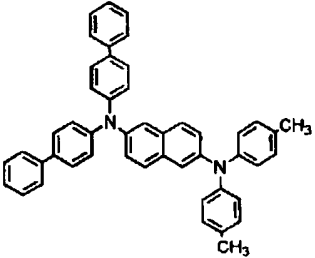
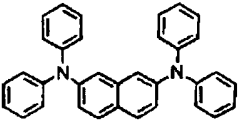
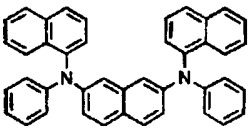
【0023】

	化学構造
(20)	
(21)	
(22)	

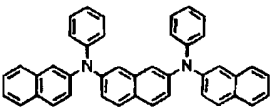
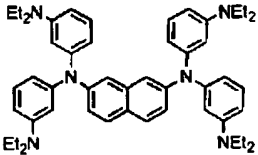
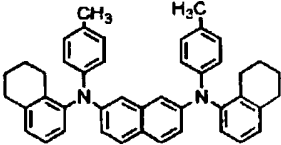
【0024】

(8)

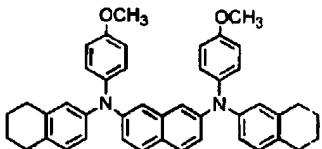
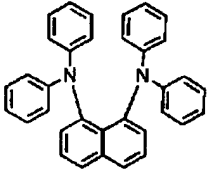
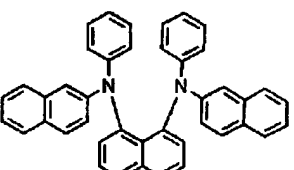
特開平11-273860

	化学構造
(23)	
(24)	
(25)	

【0025】

	化学構造
(26)	
(27)	
(28)	

【0026】

	化学構造
(29)	
(30)	
(31)	

【0027】

【0028】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式〔1〕の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。ここで、正孔注入層、発光層、もしくは電子注入層は、それぞれ二層以上で形成されても良い。

【0029】発光層のホスト材料に、ドーピング材料(ゲスト材料)として一般式〔1〕の化合物を使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。

一般式〔1〕の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~10重量%の範囲が効果的である。

【0030】一般式〔1〕の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンフルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、および、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0031】一般式〔1〕と共に更なるドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能となる。一般式〔1〕と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0032】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0033】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0034】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、

ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0035】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0036】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

【0037】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外

線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0038】正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、ボルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0039】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフトロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0040】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯

体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加して増感させることもできる。

【0041】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好きましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルフェニル]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0042】本有機EL素子においては、発光層中に、一般式[1]の化合物の他に、発光材料、ドーピング材

料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0043】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用い、更には特定の正孔注入層もしくは電子注入層と組み合わせることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0044】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0045】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(2)の合成方法

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50部中に、1,4-ジプロモナフタレン6.5部、p,p'-ジトリルアミン16.2部、および炭酸カリウム12部、銅粉0.5部を入れ、200℃にて50時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈した。酢酸エチルで抽出を行い、濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない白色の蛍光を有する粉末12部を得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(2)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に示す。

【0047】化合物(4)の合成方法

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50部中に、1,4-ジプロモナフタレン5.5部、1-ナフチルフェニルアミン12.2部、および炭酸カリウム8部、銅粉0.5部を入れ、200℃にて50時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈した。酢酸エチルで抽出を行い、濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない白色の蛍光を有する粉末13部を得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(4)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図2に示す。

【0048】化合物(21)の合成方法

ニトロベンゼン20部中に、2,6-ジアミノナフタレン5部、4-メチルヨードベンゼン45部、および水酸

化ナトリウム28部、塩化第一銅0.5部を入れ、200℃にて50時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈し、この後、酢酸エチルで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない白色の蛍光を有する粉末3部を得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(21)であることを確認した。

【0049】化合物(26)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イニダザリジノン30部中に、2, 6-ジプロモナフタレン8部、2-ナフチルフェニルアミン15部、および炭酸カリウム10部、銅粉0.5部を入れ、200℃にて50時間加熱撹拌した。その後、500部の水で希釈し、この後、酢酸エチルで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない白色の蛍光を有する粉末15部を得た。FD-MSによる分子量分析により、化合物(26)であることを確認した。以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

【0050】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(2)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成：パンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで120(c d/m²)、最高輝度1100(c d/m²)、発光効率0.70(lm/W)の発光が得られた。

【0051】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1-ビフェニル-4, 4-ジアミン(TPD)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(2)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体(A1q3)を蒸着し、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度100(c d/m²)、最大発光輝度15000(c d/m²)、5Vの時の発光効率1.5(lm/W)の青色発光が得られた。

【0052】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(20)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビ

ス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで300(c d/m²)、最高輝度2200(c d/m²)、発光効率0.80(lm/W)の青緑色発光が得られた。

【0053】実施例4

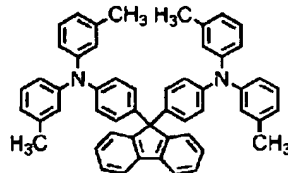
洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(8)真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで400(c d/m²)、最高輝度30200(c d/m²)、発光効率2.10(lm/W)の発光が得られた。

【0054】実施例5~40

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(32)を真空蒸着して、膜厚20nmに正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として、表1の化合物を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(c d/m²)以上の高輝度特性を有し、また、目的の発光色を得ることができた。

【0055】化合物(32)

【化3】



【0056】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
7	(1)	4300	3.2
8	(2)	4500	3.7
9	(3)	50000	3.9
10	(4)	48000	3.5
11	(5)	35500	3.2
12	(6)	35900	3.3
13	(7)	45500	3.4
14	(8)	52000	5.1
15	(9)	46000	3.6
16	(10)	40000	3.9
17	(11)	40000	3.9
18	(12)	3900	4.0
19	(13)	4200	3.6
20	(14)	4300	3.1
21	(15)	4600	3.8
22	(16)	4300	3.6
23	(17)	4100	3.9
24	(18)	4100	4.5
25	(19)	4500	3.6
26	(20)	4300	3.3
27	(21)	4600	4.1
28	(22)	4200	3.6
29	(23)	4900	3.9
30	(24)	3500	3.2
31	(25)	3200	3.6
32	(26)	3100	2.6
33	(27)	2800	2.0
34	(28)	3300	3.0
35	(29)	3600	3.6
36	(30)	3900	3.1
37	(31)	2600	2.5

【0057】実施例41

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4、4'、4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、4、4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、化合物(2)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)(1-フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度810(cd/m^2)、最大発光輝度49000(cd/m^2)、発光効率5.8(lm/W)の青色発光が得られた。

【0058】実施例42

ITO電極と化合物(10)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1200(cd/m^2)、最高輝度19000(cd/m^2)、発光効率1.70(lm/W)の青緑色発光が得られた。

【0059】実施例43

4、4'、4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンの代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設

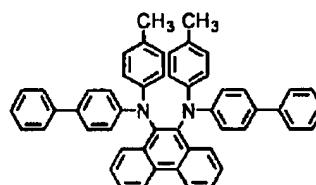
ける以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで250(cd/m^2)、最高輝度15000(cd/m^2)、発光効率1.30(lm/W)の青緑色発光が得られた。

【0060】実施例44

発光層として、化合物(12):化合物(33)を1:100の割合で蒸着した膜厚10nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1100(cd/m^2)、最高輝度25000(cd/m^2)、発光効率2.10(lm/W)の青緑色発光が得られた。

【0061】化合物(33)

【化4】



【0062】実施例45

発光層として、化合物(16):ビス(2-メチル-8-キノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:100の割合で蒸着した膜厚10nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例41と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで600(cd/m^2)、最高輝度12000(cd/m^2)、発光効率1.10(lm/W)の橙色発光が得られた。

【0063】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000(cd/m^2)以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3(mA/cm^2)で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0064】

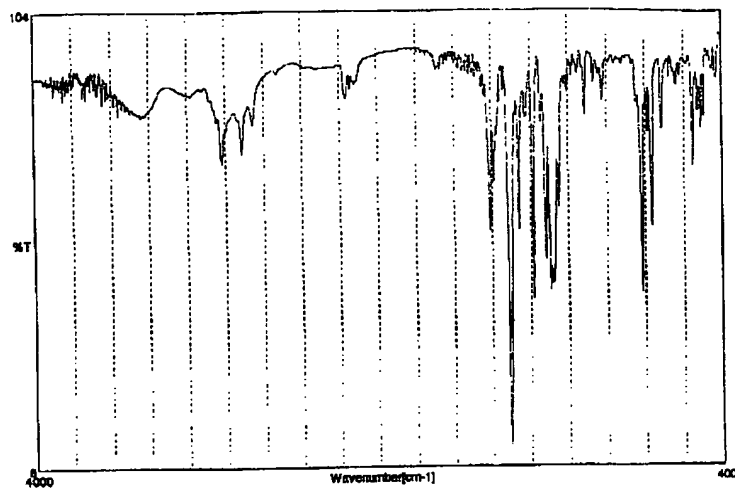
【発明の効果】本発明の有機EL用発光材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

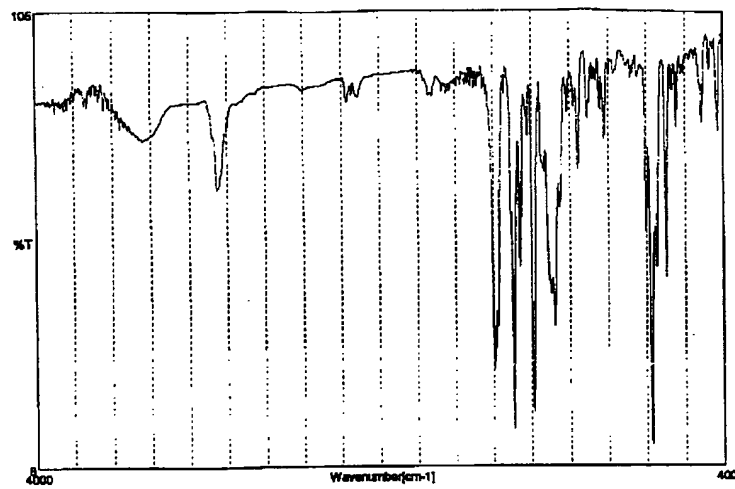
【図1】化合物(2)の赤外線吸収スペクトル図

【図2】化合物(4)の赤外線吸収スペクトル図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 真木 伸一郎
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内